

ちくじ 逐次溶解法を用いた川砂中の元素の成分別分析 — 元素形態別地球化学図作成のための予察研究 —

太田 充恒¹⁾・今井 登¹⁾・寺島 滋¹⁾・立花 好子¹⁾
岡井 貴司¹⁾・御子柴(氏家)真澄¹⁾・久保田 蘭¹⁾

1. はじめに

地球表層は人間の生活環境と密接に関わっているため、そこに見られる元素の挙動を正しく理解することが、環境評価という点において重要である。地球表層の元素の分布を分かりやすく示したのが地球化学図である。産業技術総合研究所地質調査総合センターでは、全国から3,024試料の川砂を採取し、化学分析を行い、全国規模の地球化学図の作成に取り組んできた。太田ほか(2008)にあるように、地理情報システム(地図作成ソフト)と統計学を用いた新しい解析法を用いることで、誰もが納得できる解釈ができるようになった。これにより、地球化学図から人為汚染の判別が容易になった。しかし、地球化学図は「濃度が高い・低い」の情報しか示さない、同じ濃度であっても、川砂の表面に元素が吸着した(張り付いた)状態であるのか(環境中に放出されやすい)、鉱物の中にしっかり閉じこめられている(非常に安定)のかによって、元素の有害性の評価は異なるはずである。また、元素は価数や化学種(酸化物なのか水酸化物なのかなど)が異なると毒性や挙動が異なる。例えば、クロムは三価より六価の方がはるかに毒性が高く、水銀は無機水銀よりも有機水銀(メチル水銀など)の方が人体に取り込まれやすい。そのため、元素の汚染をより適切に評価する為には、単純に濃度だけでなく、元素がどのような形で川砂の中に存在しているのか(元素存在形態または元素形態と呼ぶ)を調べ、その起源を考慮する必要がある。

現在、地球化学研究グループでは、元素形態別(元素を成分別に分けた)地球化学図作成のために、様々な形態分析法の開発を行っている(例:寺島・谷口, 1996, 1999; Ohta *et al.*, 2006, 2007)。元素形態

分析法については、金井(1995a, b)によって分かりやすい紹介がなされているが、目的に応じて実に多くの手法が開発されている。今回は、「逐次溶解法」と呼ばれる分析法に着目し、これを川砂へ適応した結果について紹介する(Ohta *et al.*, 2007)。川砂中の元素は様々な成分から成り立っている。最も多いのは、岩石が粉々にくだけて出来た砂に含まれる元素である。他にも、鉱物の表面に張り付いたもの(吸着態)、貝殻や珊瑚などに取り込まれたもの(炭酸塩態)、鉄やマンガン酸化物に取り込まれたもの(鉄・マンガン酸化物態)、有機物とくっついたもの(有機物態)など、実に様々な成分から川砂は構成されている。逐次溶解法は、化学薬品を使って、成分別に元素を取り出して分析する方法である。この方法を用いて、元素の存在形態別の地球化学図が整備できたなら、より多くの、より詳細な、より役に立つ情報を提供できるはずである。例えば、吸着態(植物などに取り込まれやすい形態で不安定)の元素分布は、環境汚染評価を行うときに重要である。また、硫化物態(元素がイオンと結合してできた成分。鉱山に多く存在する)の元素分布は、新しい鉱床(鉱山)を探すときに役立つであろう。本誌では、特に川砂中の重金属元素(銅、亜鉛、カドミウム、鉛などの元素)の存在形態についての研究結果について紹介する。

2. 試料

太田ほか(2008)でも議論したとおり、川砂は、流域に広く分布する岩石の種類が異なると、化学組成も大きく異なってくる。流域に分布する岩石の種類が異なると、そこから供給される川砂中の元素の成分も変わってくるかもしれない。そこで、日本の代表的

1) 産総研 地質情報研究部門

キーワード: 地球化学図, 河川堆積物, 逐次溶解法, 元素存在形態, 人為汚染



第1図
分析に使用した川砂の採取地点、
試料番号は今井ほか(2004a)を
参照。また、試料番号57は太田
ほか(2002)を参照。

な岩石として、付加帯堆積岩、超塩基性岩、花崗岩、酸性火山岩、塩基性火山岩、低-中圧変成岩、高压変成岩、堆積物(主として沖積層)を選んだ。それぞれの岩相が流域のほとんどを占める地域(流域中に85-100%露出)で取られた川砂を3個ずつ(2種類の変成岩は2個ずつ)選んだ。超塩基性岩は、他の地質と比べて狭い範囲にしか分布していないが、マグネシウム、クロム、コバルト、ニッケルなどの元素の濃度分布に著しく影響を与える。そのため、流域に超塩基性岩が30-50%ほど露出している地域で採取された試料を3個選んだ。また、都市域が位置する沖積層地域で得られた試料は、銅、亜鉛、カドミウム、鉛などの重金属元素を多く含んでいる試料が多く、汚染されている可能性が高い。Ohta *et al.* (2005)で、重金属元素の異常な濃集が認められた3試料を、都市域堆積物由来の川砂として分析を行った。また、鉱山がある地域で、元素がどのような成分に含まれているのかを調べるために、大規模鉱山として、神岡鉱山(スカルン鉱床)、生野鉱山(熱水鉱床)、小坂鉱山(黒鉱

鉱床)を選び、その周辺で採取された試料を用いた。これらの試料は、都市域で採取された川砂と同様に、銅、亜鉛、ヒ素、カドミウム、アンチモン、鉛、ビスマスなどの元素を多く含む。この他に、日本の川砂の標準試料(元素分析をするときに分析方法が正しいかどうかのチェックに使用する岩石)として、JSd-1, 2, 3 (Imai *et al.*, 1996)の測定も行った。

3. 実験方法

今回、実験に用いた逐次溶解法は、BCR (Community Bureau of Reference)によって定められた方法である(Ure *et al.*, 1993; Thomas *et al.*, 1994)。BCR法は、どの実験室で行っても同じ結果が得られるよう、統一がなされた分析手法であり、現在最も標準的な手法である。川砂の分析は、以下の通り4つの成分別に元素を抽出して、濃度を測定した。詳細な分析手順の説明および分析結果の精度・確度の検証は、Ohta *et al.* (2007)によって詳細になされているため、

ここでは簡単に紹介する。

手順1: 吸着・炭酸塩態(鉱物の表面に張り付いた成分や、貝殻やサンゴなどに含まれる成分)として存在している元素の抽出を目的としている。この成分は、最も不安定な成分で、環境が少しでも変化すると容易に溶け出してしまう。環境の変化に最も敏感な成分である。分析手順は、薄い酢酸に川砂を浸して、半日かけてゆっくり元素を抽出した。

手順2: この手順では、鉄・マンガン酸化物態(鉄水酸化物やマンガン酸化物に取り込まれた成分)として存在している元素の抽出を目的としている。この成分は、酸素が不足すると、分解されて取り込まれた元素を放出する。吸着・炭酸塩態の次に不安定な成分である。手順1で抽出されずに残った試料に、塩酸ヒドロキシルアミン(鉄水酸化物やマンガン酸化物を分解する薬品)を加えて、半日かけてゆっくり元素を抽出した。

手順3: この手順では、有機物・硫化物態(有機物と結合している成分やイオウと結合してできた鉱物)として存在している元素の抽出を目的としている。この成分は、酸素がある環境でゆっくりと分解してゆく。そのため、吸着・炭酸塩態や鉄・マンガン酸化物態よりも安定に存在している。分析手順は、過酸化水素水(薄いものはオキシドールとして消毒薬に利用されている)を使って、有機物や硫化物(イオウと結合して出来た鉱物)を急激に酸化して分解した上で、酢酸アンモニウム水溶液という溶液で分解された成分を抽出する。

手順4: この手順では、最後まで残った珪酸塩態(鉱物中にしっかりと閉じこめられた)として存在している元素の抽出を目的としている。この成分に含まれる元素は、鉱物中にしっかりと閉じこめられているため、4つの成分の中で最も安定である。その代わりに、分解するためには非常に大変で、フッ化水素酸、硝酸、過塩素酸などの強力な酸で分解する。

各手順で分離された元素濃度は、ICP発光分析装置やICP質量分析装置で測定を行った。今回はナトリウム、カルシウム、マンガン、鉄の主成分元素(川砂の中にたくさん入っている元素)と、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、スズ、アンチモン、鉛などの重金属元素(工業製品などに多く使われる元素)の測定結果について報告を行う。

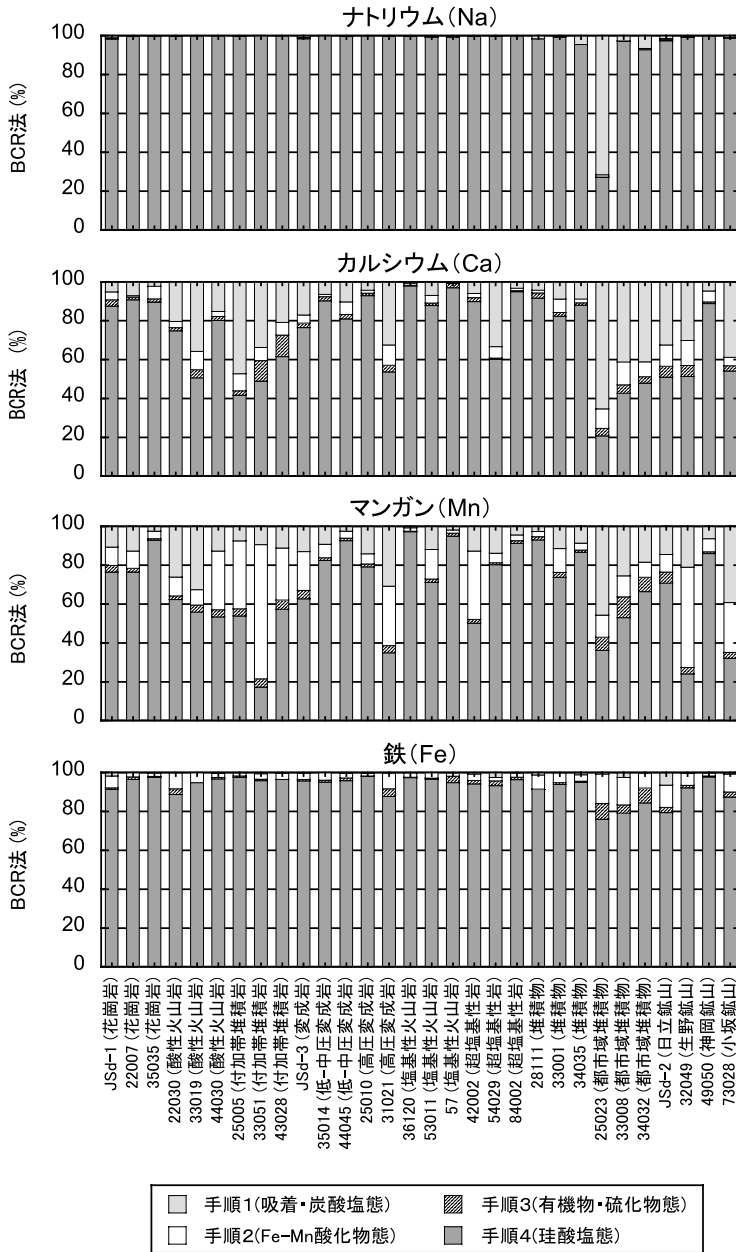
4. 結果

今回の研究で調べたいのは、1) 流域に分布する岩相が違えば、川砂の中の元素存在形態も変化するのか? 2) 人為汚染の可能性のある川砂の中の元素存在形態は自然の川砂と違うのか? 3) 鉱山の近くの川砂は、人為汚染の可能性のある川砂や鉱山がない地域の川砂と違いがあるのか? の3点である。まずは、元素毎に分析結果がどのようになったのかを把握した上で、それぞれの問題点について議論してゆく。

4.1 主成分元素

分析結果は、4つの手順で抽出された元素濃度の合計値(全濃度という)を100%とした時、それぞれの手順で抽出された元素濃度を相対的な割合で表している(第2-4図)。元素ごとに特徴を見てゆこう。まず、ナトリウムはほとんど全てが珪酸塩態として存在していた。試料25023では例外的に70%が吸着・炭酸塩態で抽出された。この試料は、河口域で採取されたため、海の塩が混じってしまった結果を見ていられると考えられる。カルシウムは、そのほとんどが吸着・炭酸塩態として存在していると予想されたが、多くの試料では、吸着・炭酸塩態として10-40%程度しか存在せず、むしろ珪酸塩態として存在している割合が多かった。ただし、酸性火山岩や付加帯堆積物由来の川砂は、吸着・炭酸塩態として多めに存在する傾向があった。さらに、都市域で採取された川砂では、カルシウムが吸着・炭酸塩態として40-60%と多く抽出された。マンガンは鉄・マンガン酸化物態として多く存在していると予想されたが、実際には10-40%も吸着・炭酸塩態として存在していた。試料によっては、鉄・マンガン酸化物態よりも吸着・炭酸塩態として存在する量が多い場合があった。また、別の特徴として、付加帯堆積岩が流域に広く分布する地域で採取された川砂で、マンガンが鉄・マンガン酸化物態に系統的に多く抽出された事が挙げられる。鉄もマンガンと同様に鉄・マンガン酸化物態として多く存在していると予想されたが、実際には約90%が珪酸塩態として存在し、わずかに10%程度が鉄・マンガン酸化物態として抽出された。川砂の中では鉄水酸化物として存在している割合は低い事が分かる。

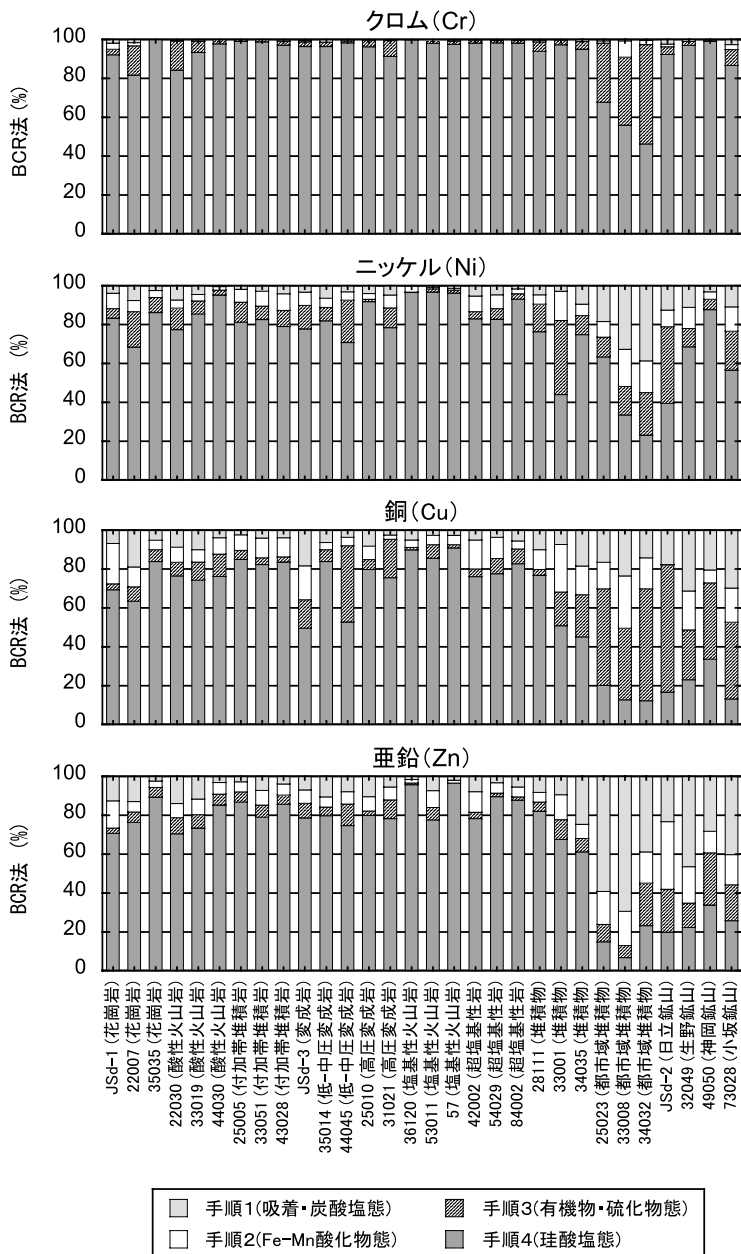
4.2 クロム、ニッケル、銅、亜鉛



第2図
逐次溶解法を用いた分析結果。図は全量に対する各分画中のナトリウム(Na)、カルシウム(Ca)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)の相対比率を表す。

クロムは、ほとんど全てが珪酸塩態として存在していた。例外的に、都市域試料で30-60%程度のクロムが有機物・硫化物態で抽出された。ニッケルは、80%ほどが珪酸塩態として存在しており、10-20%程度が有機物・硫化物態で抽出された。都市域堆積物や鉱床に関係した試料は、他の試料に比べ珪酸塩態以外で抽出される割合が高くなった。特に、都市域で採取された試料は吸着・炭酸塩態として多く存在

していた(20-40%)。銅は、多くの試料では主として珪酸塩態として存在していたが(70-80%程度)、堆積物地域で採取された試料や鉱床と関係した試料では、30-60%程度の銅が有機物・硫化物態として存在していた。亜鉛はニッケルと比較的よく似た抽出結果を示した。しかし、都市域堆積物や鉱床に関係した試料は銅と同様に、ほとんど珪酸塩態としては存在せず、20-70%が吸着・炭酸塩態として、10-20%が有



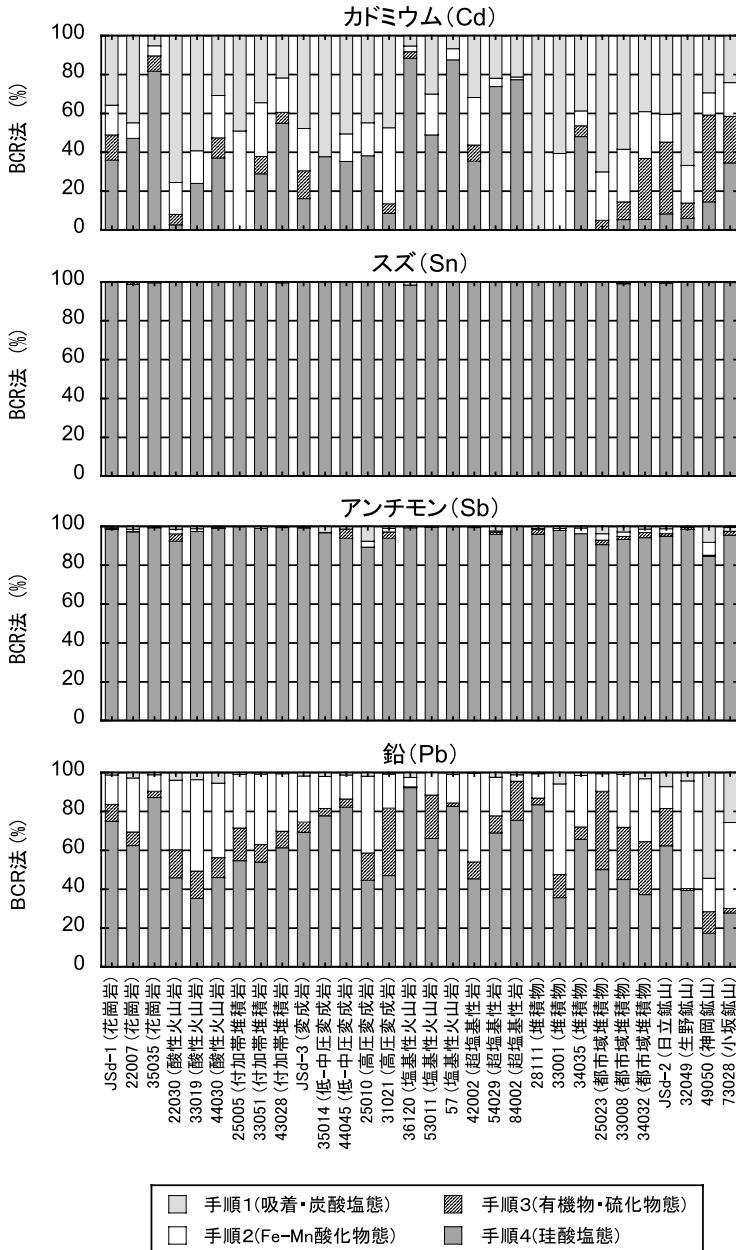
第3図
逐次溶解法を用いた分析結果。図は全量に対する各分画中のクロム(Cr)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)の相対比率を表す。

機物・硫化物態として存在していた。

4.3 カドミウム, スズ, アンチモン, 鉛

カドミウムは他の元素と全く異なった抽出結果を示した。試料によって結果のばらつきが大きいのは、川砂中のカドミウムの濃度が低いために、他の元素に比べて分析精度が落ちるためと考えられる。全体的な特徴としては、全量に対して40-70%の割合が吸着・

炭酸塩態として存在し、続いて10-50%程度が鉄・マンガン酸化物態として存在していた。これは、カドミウムは非常に水に溶けやすく、環境中では移動しやすいためと考えられる(Davidson et al., 1998; Morillo et al., 2004)。ただし、塩基性火山岩や超塩基性岩由来の試料では、吸着・炭酸塩態や鉄・マンガン酸化物態として存在している割合がやや低い傾向を示した。また、鉱床と関連する川砂では、有機物・硫化物



第4図
 逐次溶解法を用いた分析結果。図は全量に対する各分画中のカドミウム(Cd)、スズ(Sn)、アンチモン(Sb)、鉛(Pb)の相対比率を表す。

態で抽出される割合が比較的高かった(全量に対して10-30%)。スズとアンチモンは、全ての試料において、珪酸塩態以外ではほとんど全く抽出されなかった。鉛は10-40%が鉄・マンガン酸化物態として存在していた。都市域で採取された河川堆積物では、系統的に高い割合(30-40%)の鉛が有機物・硫化物態で抽出された。

5. 考察

5.1 河川堆積物中の元素の自然由来の存在形態について

「4. 結果」で述べたとおり、流域に分布する岩相が違っても、川砂中の元素の存在形態に大きな違いはほとんどなかった。また、多くの元素は珪酸塩態として存在している割合が最も高かった。つまり、自然の

状態では、川砂中の元素は非常に安定な状態で存在していることが明らかとなった。また、都市域で採取された川砂は、他の川砂に比べカルシウムやマンガが吸着・炭酸塩態で多く抽出され、鉄が鉄・マンガ酸化物態で多く抽出された。これらの試料は河口域で採取されたため、海水が混じる影響で、貝殻片の混入が増えたことや鉄水酸化物の沈殿した(鉄水酸化コロイドの塩析)結果を反映していると考えられる。実際に、試料番号25023は、海塩に多く含まれるナトリウムが非常に不安定な成分(吸着・炭酸塩態)で多く抽出されることから(70%)、海水が混じた環境であることは明らかである。ただし、同じ河口域で採取された試料でも試料番号34035や28111は、同様の結果を示さない。

マンガンはどの試料においても多くが吸着・炭酸塩態と鉄・マンガ酸化物態として存在していた。この結果は、マンガンは鉱物の表面や炭酸塩鉱物と強く結び付いている事を示す。予想と異なり、鉄・マンガ酸化物態として多く存在しなかったのは、二価マンガ(Mn(II))が二価鉄(Fe(II))に比べて酸化速度が遅いため、河川中では鉄・マンガ酸化物態として沈殿するよりはむしろ、鉱物表面に吸着するか炭酸塩鉱物に取り込まれる割合が高かったためと考えられる(Tessier *et al.*, 1979; Usero *et al.*, 1998; Yuan *et al.*, 2004)。また興味深いことに、付加帯堆積岩由来の川砂はどの試料でも、多くのマンガが鉄・マンガ酸化物態で抽出された。これはコバルトも同様であり、おそらく丹波-美濃帯に多く存在するマンガ鉱床(地表付近ではマンガの酸化物として存在)の存在を反映していると考えられる(中沢ほか, 1987)。実は、地球化学図からは、マンガ鉱床が多く分布する地域でもマンガの濃度が高いという結果は認められなかったが(Ohta *et al.*, 2005)、逐次溶解法を用いることで、隠れた鉱床の存在を再確認する事ができた。

5.2 逐次溶解法を用いた人為汚染の判別について

クロム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛などの重金属元素は、都市域の川砂だけでなく、塩基性火山岩や超塩基性火山岩由来の川砂にも多く含まれる(例 Ohta *et al.*, 2005)。特に、超塩基性岩由来の川砂は0.1-0.3%ものクロムやニッケルが含まれていることも珍しくない。従って、単純に濃度の高い低いだけで

は、自然由来の濃集と汚染を区別することが出来ない場合がある。しかし、逐次溶解法を用いることでこの区別が容易にできる利点がある。通常の川砂中のクロム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛は、ほとんどが珪酸塩態として存在していたが、都市域の川砂では逆に珪酸塩態として存在している割合が低かった(第3, 4図)。つまり、都市域の川砂ではこれらの元素は不安定な成分に多く含まれている事が分かる。元素毎に特徴があるが、ニッケルと亜鉛は多くが最も不安定な成分である吸着・炭酸塩態として存在しており、クロムや銅は有機物・硫化物態として多く存在していた。カドミウムはばらつきが大きく傾向がつかみにくいが、吸着・炭酸塩態か鉄・マンガ酸化物態として存在している割合が高かった。

これら逐次溶解法の結果より、汚染源から放出されたニッケル・亜鉛は、河川水へ一度溶けた後、鉱物表面へ吸着した(張り付く)と推測される。吸着・炭酸塩態は最も不安定な成分であるため、これらの元素は環境が変化すると容易に溶け出す可能性があり、注意が必要とも言える。また、銅は川砂・土壌などでは有機物と強く結びついて存在している事が知られている(Whalley *et al.*, 1994; Coetzee *et al.*, 1995)。これらの報告例は、都市域の川砂中の銅が、有機物・硫化物態として多く存在している事と矛盾しない。これに対し、クロムは有機物やイオウと強く結びつくとは考えにくいにもかかわらず、都市域で採取された川砂では有機物・硫化物態として多く存在していた。Coetzee *et al.* (1995)も似た結果を報告している。彼らは、様々な実験を通して、ゲーサイト(鉄水酸化物)に吸着している(張り付いた)クロムの一部が、有機物・硫化物態で抽出される事を突き止めた。逐次溶解法は化学薬品を使って成分を分離するため、Coetzee *et al.* (1995)が指摘したように、時々目的外の成分を抽出してしまう問題点がある。クロムの分析結果は、逐次溶解法の分析技術の限界によって生じた、見かけの結果である可能性が高い。ただし、実際にクロムが有機物やイオウと結合していても、逐次溶解法の結果は汚染堆積物を自然由来の濃集から区別する為には、非常に有効であるといえる(Coetzee *et al.*, 1995)。

逐次溶解法はカドミウム、鉛など鉱床に多く含まれる元素の汚染の判断についても有効である。カドミウムのほとんどは、どの川砂でも吸着・炭酸塩態か

鉄・マンガン酸化物態などの不安定な形態として存在していた。特に、都市域で採取された川砂中のカドミウムや鉛は、他の汚染されていない川砂に比べ、珪酸塩態として存在している割合が少ない傾向を示した。一部の川砂(22030, 25005, 28111, 33001)は、都市域で採取された川砂と似た結果を示すが、カドミウムの濃度が10倍以上も異なる(濃度が低い)ため、判別の際に問題となることは少ないと考えられる。また、都市域の川砂中の鉛は、他の川砂に比べ、有機物・硫化物態として存在している割合が高かった。銅と同様に、環境中に放出された鉛が堆積物中の有機物と強く結びついていると考えられる。

しかし、逐次溶解法は全ての元素の汚染判別に対して有効ではない。例えば、スズやアンチモンなどはカドミウムや鉛と同様に鉱床に多く含まれる元素であるだけでなく、都市域で採取された試料にも多く含まれている(Ohta *et al.*, 2005)。しかし、第4図より明らかなように、スズやアンチモンの逐次溶解法の結果からは、はっきりとした違いは認められなかった。逐次溶解法を用いた判別法は、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、鉛などの元素の汚染に対しては有効であるが、スズやアンチモンに対しては有効でない。ただし、スズやアンチモンはある特定の地質に著しく多く含まれる訳ではないため、Ohta *et al.* (2005)で行ったように、異常な濃度変化を、統計学を用いて判断する方法で汚染物質と判別できるであろう。

5.3 鉱床に関係した重金属濃集と人為汚染の判別について

鉱床由来の川砂もまた、銅、亜鉛、カドミウム、モリブデン、スズ、アンチモン、鉛、ビスマスなどの元素に富んでいる。鉱床由来の金属元素の異常な高濃集を、都市域の川砂に認められる汚染由来の異常から、逐次溶解法で区別することは可能であろうか？ 重金属元素は鉱石(主に硫化物)として存在するため、鉱床が分布する地域で取られた川砂では有機物・硫化物態で多く抽出されることが予想される。しかし実際には、有機物・硫化物態として存在している重金属元素の割合は必ずしも高くなかった。

銅は全ての成分に満遍なく存在しているが、有機物・硫化物態として最も多く存在していた。鉱山に関係した川砂中の亜鉛とカドミウムは、他の試料に比べ

て有機物・硫化物態として存在している量は多いが、主要な成分は吸着・炭酸塩態であった。鉛は有機物・硫化物態ではほとんど抽出されず、吸着・炭酸塩態や鉄・マンガン酸化物態で多く抽出された。これらの結果と予想とのずれはどのように解釈すればよいのであろうか？ Davidson *et al.* (1998)は、風化や混合過程において鉛の硫化物が酸化され不安定な物質に変化する可能性を指摘している。実際に、鉱床と関係のある川砂中の銅、亜鉛、カドミウム、鉛は、吸着・炭酸塩態や鉄・マンガン酸化物態など比較的不安定な成分に多く含まれていた。風化や川砂の混合する過程において鉱石からこれらの重金属元素が一度河川水に溶け、その後川砂の表面へ吸着(張り付いた)または鉄・マンガン酸化物に取り込まれたと考えられる。

次に、鉱床が関係した試料と、都市域で採取された試料の相違点に着目する。いずれの川砂も銅、亜鉛、カドミウム、鉛を多く含むが、銅を除き、逐次溶解法の結果に少し違いが見られた。例えば、鉱床由来の川砂では吸着・炭酸塩態に存在する亜鉛の割合が、都市域で採取された試料に比べやや低かった。有機物・硫化物態や珪酸塩態で抽出されるカドミウムの量は、都市域の川砂に比べ多かった。鉛は、都市域の川砂に比べ、吸着・炭酸塩態や鉄・マンガン酸化物態として存在する割合が高く、有機物・硫化物態で存在する割合が低かった。これらの結果より、亜鉛、カドミウム、鉛については、逐次溶解法を用いることで、鉱床に関係した濃集と人為汚染の違いを判別できる可能性がある事が分かった。

最後に、スズとアンチモンが珪酸塩態以外でほとんど抽出されなかった問題について述べる。スズ鉱石は硫化物ではなく、主として酸化物として産出する(例、錫石(SnO_2))。この鉱石は化学的に安定であるため、逐次溶解法では十分に抽出できなかった可能性がある。アンチモンについては、分析上の問題が考えられる。寺島・谷口(1996)やGómez-Ariza *et al.* (1999)らは、ヒ素、アンチモン、水銀などの元素は、分解の途中で粒子や器具への元素吸着が起きている可能性を指摘している。従って、スズ、アンチモンについては、残念ながらBCR法を用いた逐次溶解法では有意な解析結果は得られない。溶解法のさらなる改良が必要といえる。

6. 終わりに

川砂の中の元素がどのような状態で存在しているのか調べるために、逐次溶解法と呼ばれる手法を用いて解析を行った。分布する地質が違って、川砂中の元素の存在状態には大きな影響を与えないことが分かった。都市域で採取された川砂の中の重金属元素(クロム、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、鉛など)の存在形態は、人為的な影響がない試料と比較して明らかに異なる抽出結果を示した。特に、都市域の川砂中の、ニッケル、亜鉛、カドミウムは非常に不安定な形態で存在していることが判明した。鉱床の近くで採取された川砂中の重金属元素は、鉱石由来の成分ではなく、むしろ都市域の川砂と同様により不安定な形態として存在している割合が多いことなどが判明した。このように、元素の存在状態に着目することで、川砂中での有害元素の安定性についてより詳しく評価することができた。しかし、逐次溶解法の分析手法には改良の余地が残されており、今後の課題も多い。

参 考 文 献

- Coetzee, P. P., Gouws, K., Plüddemann, S., Yacoby, M., Howell, S. and den Drijver, L. (1995) : Evaluation of sequential extraction procedures for metal speciation in model sediments. *Wat. SA.*, 21, 51-60.
- Davidson, C. M., Duncan, A. L., Littlejohn, D., Ure, A. M. and Garden, L. M. (1998) : A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Anal. Chim. Acta.*, 363, 45-55.
- Gómez-Ariza, J. L., Giráldez, I., Sánchez-Rodas, D. and Morales, E. (1999) : Metal readsorption and redistribution during the analytical fractionation of trace elements in oxic estuarine sediments. *Anal. Chim. Acta.*, 399, 295-307.
- 今井 登・寺島 滋・太田充恒・御子柴真澄・岡井貴司・富樫茂子・松久幸敬・金井 豊・上岡 晃(2004a) : 日本の地球化学図, 209pp.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1996) : 1996 compilation of analytical data on nine GSI geochemical reference samples, sedimentary rock series. *Geostand. Newslett.*, 20, 165-216.
- 金井 豊(1995a) : 元素の七変化? -状態分析と分析地球化学-. *地質ニュース*, No.493, 42-54.
- 金井 豊(1995b) : 状態分析化学的アプローチによる堆積物中の元素の解明-分別溶解法によるスペシエーション-. *地質ニュース*, No.496, 36-49.
- Morillo, J., Usero, J. and Gracia, I. (2004) : Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere*, 55, 431-442.
- 中沢圭二・市川浩一郎・市原 実(1987) : 日本の地質6 近畿地方. 共立出版. 297p.
- 太田充恒・今井 登・岡井貴司・遠藤秀典・川辺禎久・石井武政・田口雄作・上岡 晃(2002) : 山形市周辺地域における元素分布の特徴について-山形盆地南部の地球化学図-. *地球化学*, 36, 109-125.
- Ohta, A., Imai, N., Terashima, S. and Tachibana, Y. (2005) : Application of multi-element statistical analysis for regional geochemical mapping in Central Japan. *Appl. Geochem.*, 20, 1017-1037.
- Ohta, A., Tsuno, H., Kagi, H., Fukura, S. and Nomura, M. (2006) : Speciation study of hexavalent chromium reduced by Humic acid. *KEK Report*, 23B, 18.
- Ohta, A., Imai, N., Terashima, S. and Tachibana, Y. (2007) : Preliminary study for speciation geochemical mapping using sequential extraction method. *Bull. Geol. Surv. Japan*, 58, 201-237.
- 太田充恒・今井 登・寺島 滋・立花好子・岡井貴司・御子柴(氏家)真澄・久保田 蘭(2008) : 地理情報システムと統計学を用いた川砂中の元素挙動の解析-地球化学図の新しいデータ解析法-. *地質ニュース*, No.646, 22-29.
- 寺島 滋・谷口政碩(1996) : 地質標準試料中のヒ素とアンチモンの形態別分析における逐次溶解法の評価. *分析化学*, 45, 1051-1058.
- 寺島 滋・谷口政碩(1999) : 逐次溶解/黒鉛炉原子吸光法による地質標準試料中の金の分別定量. *分析化学*, 48, 847-854.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. (1979) : Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51, 844-851.
- Thomas, R. P., Ure, A. M., Davidson, C. M., Littlejohn, D., Rauret, G., Rubio, R. and López-Sánchez, J. F. (1994) : Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Anal. Chim. Acta*, 286, 423-429.
- Ure, A. M., Quevauviller, PH., Muntau, H. and Griepink, B. (1993) : Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51, 135-151.
- Usero, J., Gamero, M., Morillo, J. and Gracia, I. (1998) : Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments. *Environ. Int.*, 24, 487-496.
- Whalley, C. and Grant, A. (1994) : Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment. *Anal. Chim. Acta.*, 291, 287-295.
- Yuan, C., Shi, J., He, B., Liu, J., Liang, L. and Jiang, G. (2004) : Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environ Int.*, 30, 769-783.

OHTA Atsuyuki, IMAI Noboru, TERASHIMA Shigeru, TACHIBANA Yoshiko, OKAI Takashi, UJIE-MIKOSHIBA Masumi and KUBOTA Ran (2008) : Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of elements in sediments - Preliminary study for speciation geochemical mapping -.

<受付: 2007年11月1日>